

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 240 180

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 74 27289

(54) Procédé pour éliminer les composés sulfurés de gaz résiduels de Claus.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 01 B 17/04; B 01 D 53/34.

(22) Date de dépôt 6 août 1974, à 15 h 35 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux Pays-Bas le 8 août 1973,
n. 73/10.929 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 10 du 7-3-1975.

(71) Déposant : SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., résidant
aux Pays-Bas.

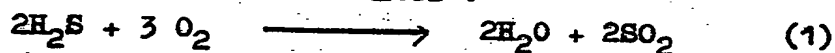
(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Paillet, Martin & Schrimpf.

La présente invention concerne un procédé pour éliminer les composés sulfurés des gaz résiduels de Claus.

Le procédé de préparation de soufre élémentaire à partir d'hydrogène sulfuré par oxydation partielle de ce dernier au moyen d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène comme l'air, suivie d'une réaction de l'anhydride sulfureux formé à partir de l'hydrogène sulfuré avec le reste de l'hydrogène sulfuré en présence d'un catalyseur est connu sous le nom de procédé de Claus. Ce procédé, qui est fréquemment utilisé tant dans les raffineries que pour traiter l'hydrogène sulfuré recueilli à partir du gaz naturel, est mis en oeuvre dans une installation de Claus comprenant une chambre de combustion suivie d'un ou plusieurs lits de catalyseur, entre lesquels sont disposés un ou plusieurs condenseurs dans lesquels les produits de réaction sont refroidis et le soufre liquide séparé est recueilli. Les diverses étapes du procédé peuvent être représentées par les équations de réaction suivantes :



tandis que la réaction totale est représentée par l'équation 3 :



Pour des températures au-dessous de 500°C, x dans l'équation ci-dessus a une valeur de 8.

Comme le rendement en soufre élémentaire recueilli par rapport à l'hydrogène sulfuré introduit n'est pas complètement quantitatif, une certaine quantité d'hydrogène sulfuré et d'anhydride sulfureux inaltérés est évacuée de l'installation de Claus. Ces gaz sont normalement brûlés dans un four, tout l'hydrogène sulfuré étant ainsi transformé en anhydride sulfureux, et ils sont ensuite déchargés dans l'atmosphère par une cheminée haute. La quantité de soufre recueillie dépend dans une certaine mesure du nombre total de lits de catalyseur utilisés dans le procédé de Claus. En principe, on peut récupérer 98 % du soufre quand on utilise trois lits. Toutefois, dans la pratique, le rendement en soufre est inférieur parce que du sulfure de carbone (COS) et du sulfure de carbone (CS₂) sont formés par des

réactifs secondaires entre l'hydrogène sulfuré et des hydrocarbures et/ou l'anhydride carbonique présents dans la charge. Des pertes de soufre se produisent aussi comme résultat de la formation de vapeur et/ou de brouillard de soufre élémentaire.

5 Compte tenu des exigences de plus en plus sévères concernant la réduction de la pollution de l'air, le traitement des gaz de Claus de cette manière devient de moins en moins souhaitable. De plus, il en résulte une certaine perte de rendement en soufre.

10 Il a déjà été proposé de réduire la teneur totale en soufre de gaz résiduels de Claus en ajoutant un gaz réducteur à ces gaz résiduels et en faisant passer le mélange résultant sur un catalyseur qui catalyse la réduction du soufre et des composés du soufre, comme SO_2 , COS et CS_2 , en H_2S . Le gaz résultant, qui doit contenir du H_2S comme seul composé du soufre, 15 est refroidi et le H_2S est transformé ensuite en soufre élémentaire.

Des problèmes peuvent se poser si une réduction complète des composés du soufre présents dans le gaz résiduel de Claus ne se produit pas et si, par exemple, il reste encore du CO_2 20 qui par réaction avec H_2S peut donner naissance à la formation de soufre à des endroits indésirables et peut gêner la transformation de H_2S en soufre, par exemple en ce qu'il réagit avec les liquides d'absorption et/ou de réaction à utiliser. Une 25 réduction incomplète des composés du soufre peut se produire par exemple si on ajoute pour la réduction catalytique moins que la quantité nécessaire de gaz réducteur. Cela peut être le résultat d'une interruption dans la fourniture et/ou dans la production du gaz réducteur en question.

30 Les quantités de composés du soufre, en particulier de SO_2 , dans les gaz résiduels de Claus peuvent varier durant l'opération, par exemple comme résultat d'une arrivée d'air trop importante à la chambre de combustion de l'installation de Claus ou du vieillissement des catalyseurs dans les lits de 35 catalyseur de Claus.

L'invention fournit maintenant un procédé dans lequel la quantité de gaz réducteur ajoutée aux gaz résiduels de Claus est réglée à tout moment de manière qu'elle corresponde à la

quantité de composés du soufre dans les gaz résiduels à réduire.

L'invention concerne donc un procédé pour éliminer l'anhydride sulfureux et d'autres composés du soufre de gaz résiduels de Claus, caractérisé en ce que ces gaz résiduels sont mélangés avec un gaz réducteur ou un mélange de gaz réducteurs contenant de l'hydrogène et qu'ils sont ensuite passés à une température supérieure à 175°C sur un catalyseur sulfuré du groupe VI ou du groupe VIII déposé sur un support d'oxyde inorganique, que les gaz ainsi traités sont ensuite refroidis, au moins partiellement par refroidissement direct avec un liquide de refroidissement constitué essentiellement ou complètement d'eau, à une température au-dessous du point de rosée de l'eau à la pression existante, et qu'ensuite l'hydrogène sulfuré présent dans les gaz ainsi traités est transformé de manière complète ou sensiblement complète en soufre élémentaire, procédé dans lequel la quantité de gaz réducteur ou de mélange gazeux réducteur nécessaire pour la réduction des composés du soufre autres que l'hydrogène sulfuré est réglée en mesurant, avant ou après le refroidissement direct, la quantité d'hydrogène présente dans les gaz traités ou en déterminant, après le refroidissement direct, la quantité de soufre élémentaire formée dans le liquide de refroidissement utilisé pour ce refroidissement, cette mesure ou cette détermination fournissant un signal qui est utilisé pour régler la quantité de gaz réducteur ou de mélange gazeux réducteur.

Dans la présente demande de brevet, l'expression "gaz résiduels de Claus" doit être comprise comme désignant les gaz restants qui sont obtenus après le dernier lit de catalyseur d'une installation de Claus. Il est courant d'utiliser des procédés de Claus dans lesquels on utilise deux lits, mais un troisième lit de catalyseur est souvent utilisé également. En plus d'hydrogène sulfuré et d'anhydride sulfureux dans un rapport de 2:1 environ, les gaz résiduels de ce type contiennent aussi du soufre, de l'azote, de l'eau à l'état de vapeur d'eau, de l'hydrogène, de l'anhydride carbonique, de l'oxyde de carbone, de petites quantités de gaz inertes si on fait fonctionner l'installation de Claus avec de l'air, et de petites quantités d'hydrogène sulfuré et de sulfur de carbone. Dans certains cas, de l'ammoniac, de l'acid cyanhydrique et/ou de

RAD ORIGINAL

l'ammoniac peuvent aussi être présents.

Après avoir traversé le dernier lit et le condenseur correspondant pour recueil du soufre élémentaire, les gaz résiduels de Claus ont normalement une température comprise entre 130 et 170°C. Pour le stade de réduction sur le catalyseur à base de métal du groupe VI ou du groupe VIII, toutefois, les gaz résiduels doivent être à une température plus élevée et en conséquence ces gaz résiduels sont chauffés à une température de plus de 175°C. Les gaz résiduels de Claus sont de préférence portés à une température comprise entre 180°C et 600°C, en particulier entre 200°C et 500°C.

L'élévation de la température à plus de 175°C est importante aussi en raison de la présence de petites quantités de soufre élémentaire sous la forme d'un brouillard ou de vapeur dans les gaz résiduels. Ce brouillard de soufre gênant disparaît quand la température est portée au-dessus du point de rosée du soufre. On a trouvé aussi que comme résultat de l'élévation de la température au-dessus de 175°C et de préférence au-dessus de 180°C, la présence du soufre élémentaire dans la phase gazeuse n'a pas d'effet défavorable sur l'activité catalytique du catalyseur de réduction à utiliser.

L'élévation de la température des gaz résiduels de Claus peut être effectuée par chauffage externe. On préfère chauffer les gaz résiduels de Claus à une température de plus de 175°C dans un four de chauffage direct. Dans un four de ce type, un combustible est brûlé dans une zone de combustion et les gaz de combustion résultant sont mélangés avec les gaz résiduels de Claus à chauffer dans une zone de mélange du four de chauffage direct.

Les gaz résiduels de Claus sont mélangés avec un gaz réducteur qui peut être ajouté avant ou après chauffage à une température d'au moins 175°C/ Quand on utilise un four de chauffage direct, le gaz réducteur est commodément introduit après la combustion du combustible et avant le mélange des gaz de combustion avec les gaz résiduels de Claus.

L'expression "gaz réducteur" doit être comprise comme désignant un gaz qui contient de l'hydrogène et/ou de l'oxyde de carbone et qui de préférence contient l et deux. Sont très utilisables, le gaz de ville, le gaz à l'eau, le gaz de synthèse,

BAD ORIGINAL

1 gaz résiduel d'une unité de reformage catalytique, le gaz produit dans une installation de production d'hydrogène ou le gaz obtenu à la sortie d'une unité de traitement des gaz bruts saturés du pétrole. De l'hydrogène pur, de l'oxyde de carbone ou leurs mélanges sont utilisables aussi. De préférence, le gaz contenant de l'hydrogène contient au moins 5 % en volume de H_2 ou une quantité équivalente d'hydrogène et/ou d'oxyde de carbone. Des mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone qui contiennent ces composés dans un rapport en volume de 10 : 1 : 9 se sont révélés particulièrement utilisables. Quand on utilise des mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone, on peut utiliser de plus grandes vitesses spatiales pour le même degré de conversion de l'agent réducteur que quand on utilise de l'hydrogène pur. Cela est dû au fait qu'en présence d'oxyde de carbone, la vitesse de réaction pour la réduction des composés du soufre dans les gaz résiduels de Claus augmente. L'hydrogène ou le gaz contenant de l'hydrogène est utilisé en quantité telle que le rapport entre l'hydrogène et l'anhydride sulfureux soit compris entre 3 : 1 et 15 : 1. Ce rapport est de préférence compris entre 3,5 : 1 et 8 : 1.

Quand on utilise des fours de chauffage direct pour chauffer les gaz résiduels de Claus à la température nécessaire pour la réduction, il est, toutefois, possible aussi que le gaz réducteur soit produit par ce four. A cet effet, de préférence un hydrocarbure léger (ayant au maximum 6 atomes de carbone), comme du méthane, du propane, du butane ou leurs mélanges, est brûlé avec une quantité stoechiométrique d'air ou d'oxygène. Toutefois, il est possible aussi d'utiliser des hydrocarbures liquides comme du naphta, du kérosène et du gas-oil pour des fours de ce type. Dans ce cas, on obtient un gaz de combustion qui contient de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone. Il est souhaitable de ne pas produire de suie ou de n'en produire qu'un minimum dans cette combustion partielle de manière à éviter un colmatage du lit de catalyseur. On peut encore limiter la production de suie et/ou régler la température de combustion en injectant de l'eau, de la vapeur d'eau ou un mélange d'eau et de vapeur d'eau dans la chambre de combustion du four de chauffage direct durant la combustion. Comme décrit ci-dessus, les gaz de combustion résultant sont

mélangés avec les gaz résiduels de Claus dans une zone de mélange.

5 Comme on l'a expliqué ci-dessus, des problèmes se posent quand la quantité de gaz réducteur n'est pas suffisante pour réduire tous les composés du soufre présents dans les gaz résiduels de Claus en H_2S et à ce moment la quantité de gaz réducteur qui est mélangée avec les gaz résiduels de Claus est réglée, ou accrue, selon l'invention.

10 Quand un four de chauffage direct est utilisé pour la production du gaz réducteur, on règle la quantité de gaz réducteur en augmentant le débit d'arrivée de la charge au four ou en réduisant le débit d'arrivée d'oxygène ou d'arrivée d'air au four, ou en agissant sur ces deux facteurs à la fois.

15 Après chauffage à une température de plus de $175^{\circ}C$, les gaz résiduels de Claus, en même temps que le gaz réducteur sont passés sur un catalyseur sulfuré à base de métal du groupe VI ou du groupe VIII de manière à réduire l'anhydride sulfureux en hydrogène sulfuré. En même temps, le soufre élémentaire est transformé en hydrogène sulfuré. Les catalyseurs de réduction
20 utilisés peuvent être des catalyseurs contenant du molybdène, du tungstène et/ou du chrome comme métal du groupe VI et de préférence un métal du groupe fer, comme du cobalt, du nickel et/ou du fer comme métal du groupe VIII. Le support d'oxyde inorganique peut être de l'alumine, de la silice, de la magnésie, de
25 l'oxyde de bore, de la thorine, de la zircone ou un mélange de deux de ces composés ou plus. L'alumine est préférée. Des catalyseurs de réduction utilisables selon le procédé de l'invention sont un catalyseur $Ni/Mo/Al_2O_3$ ou un catalyseur $Co/Mo/Al_2O_3$.

30 Le traitement des gaz résiduels avec un gaz contenant de l'hydrogène et/ou de l'oxyde de carbone est effectué de préférence à une température comprise entre 180 et $600^{\circ}C$ et en particulier entre 200 et $500^{\circ}C$. Bien que la pression utilisée soit principalement atmosphérique, des pressions légèrement élevées peuvent être utilisées, si on le désire. La
35 vitesse spatiale utilisée durant la réduction est comprise entre 500 et $10\ 000$ litres (TPN, c'est-à-dire dans les conditions normalisées de température et de pression) de gaz

résidu ls de Claus par litre d catalyseur t par heure .

Après que les gaz résiduels de Claus ont été passés, en présence d'un gaz réducteur, sur le catalyseur sulfuré à base de métal du groupe VI ou du groupe VIII déposé sur un support d'oxyde inorganique, ils sont refroidis. Bien qu'il soit possible d'effectuer le refroidissement entier par contact direct avec un liquide de refroidissement constitué essentiellement ou complètement d'eau, on préfère effectuer le refroidissement en deux stades, un refroidissement externe étant utilisé dans le premier stade. Durant ce refroidissement externe (appelé aussi refroidissement indirect), on utilise aussi commodément de l'eau comme fluide de refroidissement, cette eau pouvant être transformée durant le refroidissement en vapeur d'eau à basse pression. Le refroidissement dans le premier stade de refroidissement est de préférence effectué à une température de 140-180°C environ.

Dans le deuxième stade de refroidissement, les gaz sont ensuite refroidis par contact direct avec un liquide de refroidissement constitué essentiellement ou complètement d'eau, de préférence à une température inférieure à 50°C. L'eau présente dans les gaz est condensée et se mélange avec le liquide de refroidissement. Si en plus de H_2S les gaz contiennent encore du SO_2 (c'est-à-dire si la réduction des composés du soufre dans les gaz résiduels de Claus n'a pas été complète), il se formera un peu de soufre, ce qui rendra un peu trouble le liquide sortant de l'unité de refroidissement.

Après le stade de refroidissement direct, la quantité d'hydrogène présente peut très bien être mesurée. Par exemple, la quantité d'hydrogène peut être mesurée par conductimétrie et le signal résultant peut être utilisé pour commander l'alimentation en gaz réducteur. En général, le régulateur de la valve d'alimentation en gaz réducteur sera réglé à une valeur minimale parce que la présence d'anhydride sulfureux dans les gaz après le stade de réduction est indésirable. Un excès important d'hydrogène n'est indésirable que pour des raisons économiques, mais un certain excès doit être présent après le stade de réduction, de manière qu'on soit certain au moins qu tous les composés du soufre autres que l'hydrogène sulfuré ont été réduits. Le signal de mesure peut aussi

5 être utilisé pour régler la production du gaz réducteur quand cette production est effectuée dans le four à chauffage direct par combustion partielle d'hydrocarbures légers comme décrit ci-dessus. A cet effet, le signal de mesure est passé à un régulateur qui commande la valve d'admission de la charge et/ou de l'oxygène ou du gaz contenant de l'oxygène dans le four et est comparé dans ce régulateur à une valeur de réglage.

10 Au lieu d'être basé sur la présence d'hydrogène, le procédé peut en principe aussi être basé sur la présence d'anhydride sulfureux, mais du point de vue technique il est difficile dans ce cas de mesurer l'anhydride sulfureux parce que dans les conditions opératoires normales il est présent en très petites quantités inférieures à 10 parties par million en volume. Il est donc plus intéressant de mesurer l'hydrogène
15 parce que ce constituant gazeux est présent en quantités plus grandes.

Selon l'invention, il est possible aussi de déterminer la quantité de soufre formée afin de régler la quantité de gaz réducteur. Dans le cadre général de l'invention, l'expression "la quantité de soufre" doit être prise dans son sens le plus large; en d'autres termes, l'expression englobe aussi les grandeurs qui sont en relation directe avec la quantité de soufre, par exemple la turbidité d'un liquide aqueux contenant du soufre.
20

25 La quantité de soufre peut être déterminée d'une manière désirée quelconque; on préfère déterminer la turbidité du liquide de refroidissement. Dès qu'une turbidité se produit, la quantité de gaz réducteur qui est mélangée avec les gaz résiduels de Claus est accrue. De préférence, il y a un couplage automatique entre le résultat de mesure de la teneur en soufre du liquide de refroidissement et la quantité de gaz réducteur qui est mélangée avec les gaz résiduels de Claus.
30 Il est évident que le régulateur doit être réglé de manière qu'en l'absence d'une petite quantité de soufre dans le liquide de refroidissement, la quantité de gaz réducteur ajoutée aux gaz résiduels de Claus soit, dans des conditions opératoires normales, au moins suffisante pour transformer
35

la quantité totale de composés réductibles du soufre présents dans les gaz résiduels de Claus en H_2S , et on préfère que la quantité de gaz réducteur à ajouter aux gaz résiduels de Claus soit, dans les conditions opératoires normales, légèrement supérieure à celle stoechiométriquement nécessaire.

Le liquide de refroidissement qui s'écoule hors de l'installation de refroidissement après le refroidissement direct peut être réutilisé comme liquide de refroidissement après avoir été refroidi. Comme la quantité d'eau dans ce liquide de refroidissement augmente comme résultat de l'eau présente dans les gaz résiduels de Claus, un peu du liquide de refroidissement est souvent enlevé sous la forme d'un courant de soutirage avant le recyclage. Si on le désire, les petites quantités de H_2S présentes dans le courant de soutirage peuvent être enlevées (par exemple par strippage) ainsi que de toutes petites quantités de soufre élémentaire présentes (par filtration).

Il y a lieu de noter que le réglage de la quantité de gaz réducteur par mesure de la turbidité causée par le soufre dans l'eau de refroidissement comme décrit est habituellement moins utilisable dans les cas où les gaz résiduels de Claus contiennent aussi de l'ammoniac. Comme résultat, l'eau de refroidissement devient faiblement alcaline et s'il y a de l'anhydride sulfureux présent dans les gaz (après réduction), des thionates sont formés dans l'eau de refroidissement et il ne se produit pas de turbidité. La turbidité se produira seulement quand la solution aura été acidifiée par absorption continue d'anhydride sulfureux. Toutefois, cela exige un laps de temps excessif.

Dans ce dernier cas, la mesure du soufre doit être effectuée sur un courant de soutirage de l'eau de refroidissement en l'acidifiant dans des conditions normalisées. Une turbidité se produira alors en présence de composés du soufre. Toutefois, il sera évident que la régulation du procédé par mesure de l'hydrogène est préférable quand de l'ammoniac est présent dans les gaz résiduels de Claus.

Les gaz qui deviennent disponibles après refroidissement direct contiennent de l'hydrogène sulfuré qui est transformé de manière complète ou sensiblement complète en soufre élémentaire.

taire. Cela peut être effectué d'une manière appropriée quelconque, par exemple en faisant passer les gaz à travers un absorbant liquide et régénérable, en régénérant l'absorbant enrichi en hydrogène sulfuré et en conduisant le mélange de gaz riche en hydrogène sulfuré libéré durant la régénération à une installation de Claus (et de préférence à la même installation de Claus que celle d'où proviennent les gaz résiduels de Claus traités), comme décrit dans la demande de brevet hollandais n° 70 10604.

L'hydrogène sulfuré présent dans les gaz qui deviennent disponibles après le refroidissement direct peut aussi très bien être transformé de manière complète ou sensiblement complète en soufre en faisant passer ces gaz dans une solution aqueuse basique dans laquelle au moins un peu du H_2S présent dans les gaz est absorbé et dans laquelle le H_2S est transformé en soufre élémentaire à l'aide d'un catalyseur. A cet effet, le procédé de Stretford est très utilisable, dans lequel du vanadate de sodium et/ou du ferrocyanure de sodium et/ou de l'arséniate de sodium et/ou de l'anthraquinone disulfonate de sodium et/ou de l'oxyde de fer et/ou de l'iode sont très utilisables comme catalyseur. On préfère un mélange de vanadate de sodium et d'anthraquinone disulfonate de sodium. La substance basique dans la solution aqueuse basique est de préférence un carbonate de métal alcalin, en particulier du carbonate de sodium.

La solution aqueuse basique est de préférence régénérée continuellement durant l'opération par passage à travers elle d'un gaz contenant de l'oxygène (par exemple de l'air).

Le soufre résultant peut être séparé d'une manière appropriée quelconque, par exemple par filtration, flottation, centrifugation.

La partie des gaz résiduels de Claus qui reste finalement après que l'hydrogène sulfuré a été transformé de manière complète ou sensiblement complète en soufre ne contient pas de composés du soufre ou n'en contient qu'une très petite quantité et peut facilement, éventuellement après combustion, être déchargée à l'atmosphère par une cheminée.

Un mode de mise en oeuvre du procédé est représenté sur la

figur 1. Les gaz résiduels d Claus sont passés par une cana-
lisation d'amené 1 à un four d chauffage directn 5. Le com-
bustible est amené à c four 5 par une canalisation 2 et un gaz
contenant de l'oxygène par une canalisation 3. Un gaz contenant
5 de l'hydrogène est introduit dans le four de chauffage direct
par une canalisation 4. Les gaz résiduels de Claus, qui se trou-
vent à une température de 150°C environ, sont chauffés dans le
four de chauffage direct à une température de 225°C et sont
ensuite passés par une canalisation 6 sur un catalyseur de ré-
10 duction dans un réacteur 7. Tout le gaz contenant de l'hydro-
gène nécessaire est introduit par la canalisation 4. Les gaz
réduits quittent le réacteur 7 par une canalisation 8 et sont
refroidis en deux étapes, à savoir une première étape dans un
échangeur de chaleur 9 et une deuxième étape dans une colonne
15 de refroidissement 10. Dans la colonne de refroidissement 10,
les gaz circulent à contre-courant par rapport à l'eau de re-
froidissement qui est amenée dans la colonne de refroidissement
par une canalisation 11. L'eau de refroidissement et l'eau for-
mée par condensation de la vapeur d'eau qui était présente dans
20 les gaz résiduels quittent la colonne de refroidissement par
une canalisation 12. Dans la canalisation 12, le degré de tur-
bidité, qui dépend de la quantité de soufre présente, est me-
surée à l'aide d'un instrument 31 de mesure de la turbidité. L
signal de cet instrument est passé à un régulateur 32, dont 1
25 signal de sortie règle une valve de commande 33 dans la canali-
sation 4 par laquelle arrive le gaz contenant de l'hydrogène.
Dans ce régulateur, le signal d'entrée est comparé à une valeur
de réglage. Si le liquide dans la canalisation 12 est clair,
l'alimentation en gaz contenant de l'hydrogène est maintenu à
30 un niveau prédéterminé. La totalité ou une partie de l'eau
quittant la colonne de refroidissement 10 par la canalisation
12 peut éventuellement être recyclée à la colonne de refroi-
dissement après filtration et/ou strippage et/ou refroidisse-
ment. Les gaz quittent la colonne de refroidissement par un
35 canalisation 13 et sont passés dans un absorbeur 14 qui con-
tient une solution aqueuse de carbonate de sodium, de vanadat
de sodium et d'anthraquinone disulfonate de sodium. Les gaz non
absorbés quittent l'absorbeur 14 par une canalisation 15. Ils

contiennent un si p tit quantité d soufre qu'ils peuv nt être facilement déchargés dans l'atmosphère, éventuellement après combustion. Le H_2S est absorbé dans la solution aqueuse qui est passée par une canalisation 16 à un réacteur de régénération 17 dans lequel un gaz contenant de l'oxygène arrive par une canalisation 18. Le contenu du réacteur 17, qui contient du soufre élémentaire, est déchargé par une canalisation 19 dans une unité 20 de séparation du soufre (par exemple un filtre ou une unité de flottation), de laquelle le soufre élémentaire est évacué par une canalisation 21. A partir de l'unité 20 de séparation du soufre, la solution aqueuse est recyclée à l'absorbeur 14 par une canalisation 22.

Un autre mode de mise en oeuvre, particulièrement préféré, du procédé selon l'invention est représenté sur la figure 2. Sur cette figure, la partie aval du stade de refroidissement direct dans la colonne de refroidissement 10 est omise. Sur la figure, comme rerrésenté, un combustible est amené à un four 5 par une canalisation 2 qui comporte une valve de commande 36. Un gaz contenant de l'oxygène est amené par une canalisation 3 qui comporte une valve de commande 35. Le gaz nécessaire pour la réduction dans un réacteur 7 est produit par combustion substoechiométrique du combustible dans le four 5 lui-même. Pour que l'on puisse régler la combustion substoechiométrique en ce qui concerne la production de suie, de l'eau, de la vapeur d'eau ou un mélange d'eau et de vapeur d'eau peut être introduit par une canalisation 39. Les gaz résiduels de Claus sont amenés au four par une canalisation 1. Après la réduction, les gaz réduits sont refroidis indirectement dans un échangeur de chaleur 9 et ensuite ils sont refroidis directement dans une colonne de refroidissement 10, comme décrit ci-dessus. Après le refroidissement direct, la teneur en hydrogène des gaz dans la canalisation 13 est mesurée par conductimétrie au moyen d'un instrument de mesure 37. Le signal quittant cet instrument est comparé dans un régulateur 38 à une valeur de réglage. Le régulateur 38 agit sur les valves 35 et 37. Dès que la valeur mesurée tombe au-dessous de la valeur de réglage, les valves 35 et 36 sont réglées de manière que plus d'hydrogène soit produit tandis que le volume total de gaz réducteur rest l même ou de manière que plus d gaz réducteur soit produit avec la même teneur en hydrogène.

Il sera évident que, sans qu'on sort pour autant du cadre général d l'invention, la régulation du procédé telle qu décrite ci-dessus peut aussi, évidemment, être effectuée en prélevant un courant de soutirage du mélange de gaz après sa sortie du réacteur 7, en refroidissant ce courant de soutirage au-dessous du point de rosée de l'eau à la pression utilisée et en mesurant la turbidité due au soufre, si elle existe, du condensat résultant. Une autre possibilité comprend l'utilisation d ce courant de soutirage après refroidissement pour la mesure de l'hydrogène.

R E V E N D I C A T I O N S

=====

1.- Un procédé pour éliminer l'anhydride sulfureux et d'autres composés du soufre de gaz résiduels de Claus, caractérisé en ce que ces gaz résiduels sont mélangés avec un gaz réducteur ou un mélange gazeux réducteur contenant de l'hydrogène et qu'ils sont ensuite passés à une température supérieure à 175°C sur un catalyseur sulfuré à base d'un métal du groupe VI ou du groupe VIII déposé sur un support d'oxyde inorganique, que les gaz ainsi traités sont ensuite refroidis, au moins partiellement par refroidissement direct avec un liquide de refroidissement constitué essentiellement ou complètement d'eau, à une température au-dessous du point de rosée de l'eau à la pression existante, et qu'ensuite l'hydrogène sulfuré présent dans les gaz ainsi traités est transformé de manière complète ou sensiblement complète en soufre élémentaire, procédé dans lequel la quantité de gaz réducteur ou de mélange gazeux réducteur nécessaire pour la réduction des composés du soufre autres que l'hydrogène sulfuré est réglée en mesurant, avant ou après le refroidissement direct, la quantité d'hydrogène présente dans les gaz traités ou en déterminant, après le refroidissement direct, la quantité de soufre élémentaire formée dans le liquide de refroidissement utilisé pour ce refroidissement, cette mesure ou cette détermination fournissant un signal qui est utilisé pour régler la quantité de gaz réducteur ou de mélange gazeux réducteur.

2.- Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les gaz résiduels de Claus sont chauffés à une température supérieure à 175°C dans un four de chauffage direct dans lequel on fait arriver un combustible et un gaz contenant de l'oxygène.

3.- Un procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le gaz réducteur est introduit dans le four de chauffage direct après la combustion du combustible et avant le mélange de ses gaz de combustion avec les gaz résiduels de Claus.

4.- Un procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le gaz réducteur est produit dans le four de chauffage direct par combustion substoechiométrique du combustible.

5.- Un procédé selon l'une des revendications 3 ou 4, caractérisé en ce que, durant la combustion, de l'eau, de la va-

peur d'eau ou un mélange d'eau et de vapeur d'eau est introduit dans le four de chauffage direct.

5 6.- Un procédé selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que le combustible est un hydrocarbure léger ou un mélange de tels hydrocarbures.

7.- Un procédé selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que le combustible est un hydrocarbure liquide.

10 8.- Un procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les gaz résiduels de Claus sont passés sur le catalyseur sulfuré à une température comprise entre 180 et 600°C et de préférence à une température comprise entre 200 et 500°C.

15 9.- Un procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur contient du cobalt et du molybdène.

10.- Un procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support d'oxyde inorganique est de l'alumine.

20 11.- Un procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les gaz résiduels sont passés sur le catalyseur sulfuré à une vitesse spatiale de 500 à 10 000 litres (TEN) par litre de catalyseur et par heure.

25 12.- Un procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange obtenu après la réduction est refroidi en deux étapes, un refroidissement indirect étant utilisé dans la première étape.

30 13.- Un procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les gaz sont refroidis à une température comprise entre 140 et 180°C dans la première étape et à une température inférieure à 50°C dans la deuxième étape.

14.- Un procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'après le refroidissement direct, la quantité d'hydrogène est mesurée par conductimétrie.

35 15.- Un procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la quantité de soufre élémentaire dans le liquide de refroidissement utilisé dans le refroidissement direct est déterminée en déterminant la turbidité de ce liquide de refroidissement.

16.- Un procédé selon l'une des revendications 14 et 15, caractérisé en ce que le signal résultant est passé à un régulateur qui agit sur une valve de commande pour l'alimentation en gaz réducteur ou en mélange gazeux réducteur du four de chauffage direct.

17.- Un procédé selon l'une des revendications 14 et 15, caractérisé en ce que le signal résultant est passé à un régulateur qui agit sur une ou plusieurs valves de commande pour l'alimentation en combustible et/ou en gaz contenant de l'oxygène du four de chauffage direct.

18.- Un procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'après le refroidissement direct, l'hydrogène sulfuré présent dans les gaz est transformé de manière complète ou sensiblement complète en soufre par passage des gaz refroidis à travers un absorbant liquide et régénérable, régénération de l'absorbant enrichi en hydrogène sulfuré et introduction dans une installation de Claus du mélange riche en hydrogène sulfuré libéré dans la régénération.

19.- Un procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que ladite installation de Claus est l'installation de Claus de laquelle proviennent les gaz résiduels de Claus traités.

20.- Un procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'après le refroidissement direct, l'hydrogène sulfuré présent dans les gaz est transformé de manière complète ou sensiblement complète en soufre par passage de ces gaz refroidis dans une solution aqueuse basique dans laquelle au moins un peu du H_2S présent dans les gaz est absorbé et dans laquelle le H_2S est transformé en soufre élémentaire à l'aide d'un catalyseur.

21.- Un procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que la solution aqueuse basique est une solution d'un carbonate de métal alcalin.

22.- Un procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que le métal alcalin est du sodium.

23.- Un procédé selon l'une des revendications 20 à 22, caractérisé en ce que le catalyseur présent dans la solution aqueuse basique est du vanadate de sodium et/ou du ferrocyanure

d sodium et/ou d l'arséniat de sodium t/ou de l'anthraquinon disulfonat d sodium t/ou d l'oxyd d fr t/ou de l'iode.

5 24.- Un procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que le catalyseur utilisé est un mélange de vanadate de sodium et d'anthraquinone disulfonate de sodium.

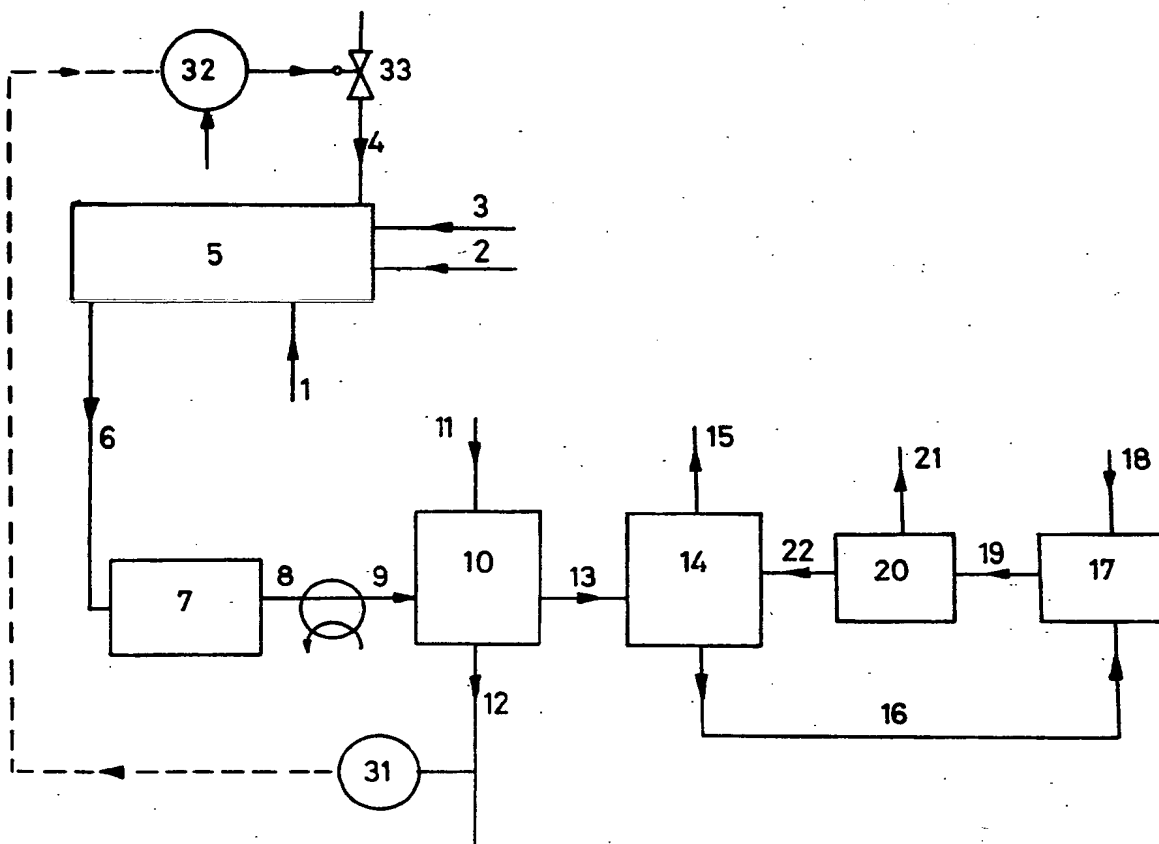


FIG. 1

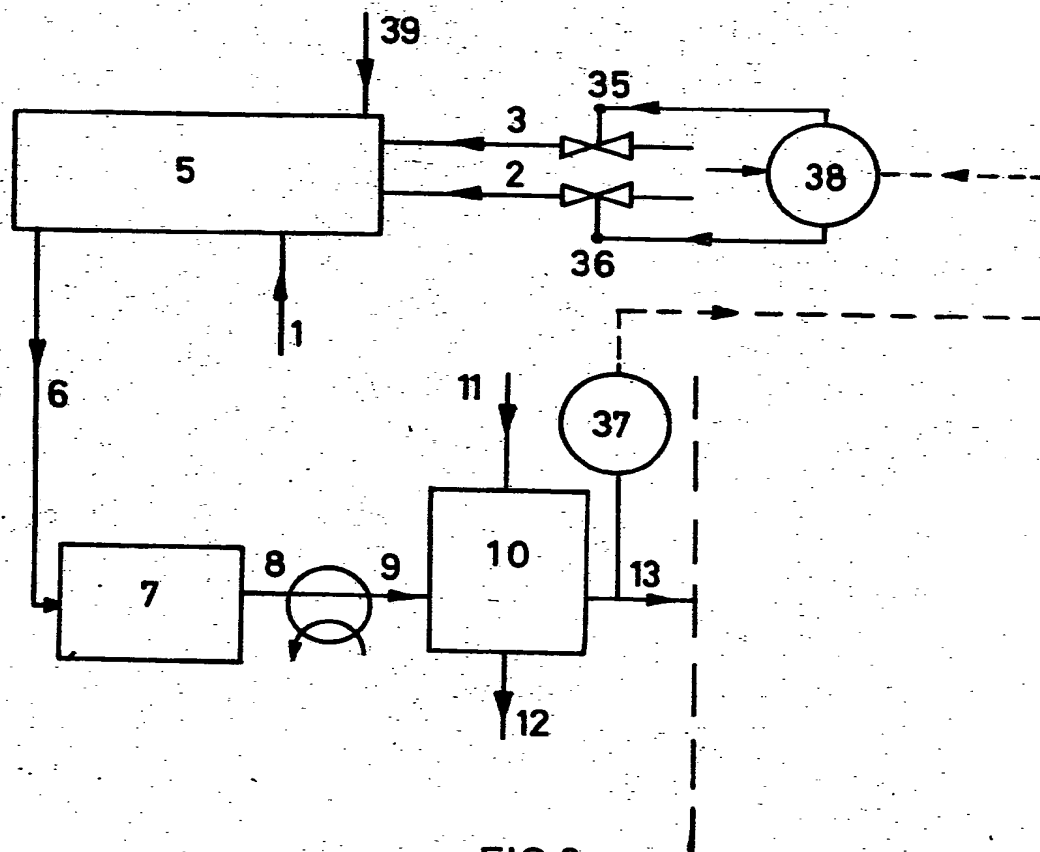


FIG.2